

Class:

67 C, 001/02

Int. Class:

C 04 B 031/1

OE PATENT DOCUMENT

No. 333146

Patent Holder:

TREIBACHER CHEMISCHE WERKE AKTIENGESELLSCHAFT

IN TREIBACH (Kärnten)

Object:

PROCESS FOR PRODUCING AN ABRASIVE MATERIAL

Applied for:

05/29/1974, 4422/74

Start of the Patent Duration: 02/15/1976

Issued on:

10/11/1976

Inventor:

ILMAIER BERNHARD, DR.; IN TREIBACK (KÄRNTEN),

ZEIBRINGER HANS; IN TREIBACH (KÄRNTEN),

WILL ERNST, DIPL.-ING., DR., IN TREIBACH (KÄRNTEN).

Printed documents that were considered for determining the state of the art of the technology:

DT-OS 2141645, DT-OS 2218422

The invention is concerned with a process for the production of rapidly cooled abrasive materials that have fine crystals, and that is based on α -Al₂O₃, and possibly in conjunction with other oxides, specifically zircon oxide.

According to the USA patent document No. 1, 192, 709, and the USA patent document No. 3, 181, 939 the particle tenacity and the service life of an abrasive material that is connected herewith are not only depending on the composition of such an abrasive material but also to a high degree on the dimension of the crystal phase that is present in said abrasive material. Determining the quality of, specifically ZRO₃ containing abrasive materials, is a most possible fine crystalline structure.

According to the USA patent document No. 3, 181, 939, the abrasive material melt will be cast into small molds that consist of metals or graphite. The dimension of the crystalloids that are present in the abrasive material depends on the cooling speed of the abrasive material melt in the crystallization range. By means of the dimensions of the molds in combination with the amount of the cast abrasive material mass, it is possible to influence the cooling speed, and thus the crystalloid dimension in a certain range. The disadvantages of this process lays in the cooling of the melt at the surface that is too slow, at which no rapid removal of the heat is possible, as well as in the contact of the melt surface with the ambient air, which results in a porous surface material that is in most cases not suitable for the production of abrasive materials.

It is further known to cool down abrasive material melts by means of casting them onto shaped bodies that consist of metal, preferably of iron, reference, for example, the German publication document 2205436. This process is associated with several disadvantages: the throughput amount is heavily limited because of the limited penetration depth of the melt into cooling bodies. Furthermore, it is rather common that a casting head is created herewith that is not suitable as an abrasive material because of its contact with the ambient air and the slower cooling. The cooling material itself is subject to quite some wear at the blow hole, because of the fact that it will also melt slightly at this point, which results, on the one side, in quite some losses at this point, and on the other hand, rather negative metallic inclusions are created in the abrasive material.

The scope of the invention is to eliminate the mentioned disadvantages of these processes, and additionally to continuously obtain a fine crystalline abrasive material with a high particle yield. According to the invention, this will be achieved in such a manner that the oxide melt, for example, the oxide melt that is based on Al_2O_3 or $Al_2O_3 + ZRO_3$ in a technologically pure form together with associated materials that consist of chromium, iron, silicon, titanium, vanadium, calcium, magnesium, and/or rare earths, in the form of their oxides, nitrides, carbo-nitrides, or carbides, or of an oxide melt that is based on $Al_2O_3 + ZRO_3$ with a content of ZRO_3 of 5 to 60%, as well as a maximum of 5% of the same associated materials in the atmosphere of a gas that is inert in relation to the melt, for example nitrogen, carbon monoxide, or a noble gas, specifically argon, or a mixture of said gasses, with which the gasses can have an amount of corruptive impurities, specifically an oxygen content in the gas, respectively, in the gas mixture of not more than 5%. Herewith, it is preferred to keep the content below 3%. The utilization of such inert gasses can be, or could be split up as an atomizing agent for the melt, which causes the melt to solidify rapidly, which is followed by the processing of the solidified product into abrasive particles by means of the well-known methods.

While it was believed until present that oxygen in interaction with the abrasive material melt would be of advantage for the quality of the abrasive material, reference, for example, the Austrian patent document No. 300605, it was surprisingly discovered that oxygen has a bad influence onto the liquid melt of the abrasive material, and that it is the reason for the pores that are present in the obtained product, and it was also discovered that nitrogen acts inertly toward the abrasive material melts. This is in opposition to the teaching of the German publication document 1671435 that teaches that the nitrogen that is contained in the ambient air is a harmful gas for abrasive materials that are based on Al₂O₃, and probably also on ZRO₃. Because of this fact, it is possible to utilize nitrogen, as well as other inert gasses, such as carbon monoxide, or noble gasses, specifically argon, or mixtures of such gasses for the separation of the melt with the support of inert gasses, following the invention. A process for the production of bauxite balls for the shot application treatments is described in the German publication document 2218422 that teaches that the bauxite material that possesses more or less high contents of SiO₂ will be fragmented by means of treating it with compressed air through nozzles, which results in the obtainment of balls that contain pores and hollow areas. The creation of said pores and hollow areas can be attributed on the one side to the change of volume during the cooling process, specifically to the reaction of the oxygen in the air with nitrides, carbides, carbo-nitrides that are always cases present in the bauxite material that were mostly melted in electric arc furnaces, with which said reactions will create gasses. The utilization of air speaks against the above stated cognition that is fundamental for the invention, and according to this known process, it would not be possible to obtain the tick walled ball according to the invention that allow for a high degree of suitable abrasive particles following the fragmentation of said balls.

A number of processes are known in the metal producing industry that are utilized to fragment the liquid slag melt that is created there, and that thus allow it to utilize it for further processes. The processes that are utilized for the fragmentation process of the liquid slag melt are known to be very efficient, and they allow for the draining of large amounts of slag in a short period of time. However, these processes mostly utilize water as a fragmentation medium, and they are thus not useable for the production of an abrasive material. This is because of the fact that the product that is produced in such a manner would be heavily porous, and it would thus not be useable as an abrasive particle.

The fractioning of Al_2O_3 or $Al_2O_3 + ZRO_3$ melts with the support of a granulation plate under applied air, or the vaporizing with air resulted in unsuitable, containing heavy bubbles, as well as porous products.

With the utilization of gasses that are inert in relation to corundum, respectively, zircon corundum, such as nitrogen, carbon monoxide, argon, respectively other noble gasses and the mixtures of such gases, in which the oxygen content is not higher than 5%, even better, not higher than 3%. It is, however, possible to obtain high quality abrasive materials with a high particle yield from the granulation process of such oxide melts. Said melts are compact and free of pores.

Suitable for the inventive granulation process, respectively the vaporization process of a melt that is based on Al₂O₃ or Al₂O₃ + ZRO₃ in its pure form, or together with maximum 5% accompanying substances that can consist of the elements chromium, iron, silicon, titanium, vanadium, calcium, magnesium, rare earths, and so on, and in the form of their oxides, nitrides, carbo-nitrides, or carbides, is the process equipment that is displayed schematically in the Figs.

1 and 2. Flowing into the granulation equipment following Fig. 1 is the abrasive material melt through the carbon clad funnel – 1 -- onto the rotating granulation cone – 2 -- that is driven by means of a geared motor -7 --, and there it will be fractioned. The liquid melt drops that were created by means of the fractioning process will cool down during their flight inside the chamber - 3 -- that is filled with an inert gas until they are fully hardened. The inert gas is blown into the chamber via the connection - 6 --. With the support of several driven transport ledges - 8 - the granulate will be continuously ejected from the granulation chamber - 3 -- through the ejection opening – 4 --. The observation hole – 5 -- is used for the observation of the granulation process. Inside of the vaporization equipment according to Fig. 2, the liquid abrasive material melt is introduced into the vaporization chamber - 3 - with the support of the funnel -- 1 --, and there it is vaporized by means of an inert gas - 4 - that is ejected with high pressure from the jet - 2 --. The cooling of the droplet shaped granulate occurs inside of the chamber - 5 -- that is filled with an inert gas. The removal of the cooled off abrasive material granulate occurs through the manhole - 6 --. In general, also suitable for granulating abrasive materials is other granulating equipment that is commonly used in the industry; this applies as long as the operation is able to occur under the exclusion of oxygen.

The cooling speed of the granulated particles in their solidification range depends on their dimension, and this can, on the one side, be varied by the rotation speed of the granulating plate, and to a lesser extent also by means of the temperature of the abrasive material melt.

Because of its very small mass in the solidification range of the melt, the abrasive material particle that is produced following the invention cools down rather rapidly. According to the USA patent document No. 1, 192, 709, and the USA patent document No. 3, 181, 939, the particle tenacity of abrasive materials that consist of α -Al₂O₃, respectively α -Al₂O₃ + ZRO₃ in its pure form, or together with maximum 5% accompanying substances that can consist of the elements chromium, iron, silicon, titanium, vanadium, calcium, magnesium, rare earths, and so on, and in the form of their oxides, nitrides, carbo-nitrides, or carbides increases with the decrease of the crystal size.

In the abrasive material of α -Al₂O₃ with or without additives of maximal 5% of the earlier mentioned accompanying materials that was produced according to the invention, the average dimension of the α -Al₂O₃ crystallites ranges between 1 and 100 µm, but mainly, their range is between 4 and 6 µm, while the size of the primary excreted α -Al₂O₃ crystallites in the zircon corundum with 23 to 27% ZrO₂ ranges between 5 and 50 µm, mostly, however, between 10 and 20 µm. Found by means of electron microscopic examinations of the median diameter of the rod shaped ZrO₂ crystals that are present in the eutecticum of eutecticly composed zircon corundum was a dimension of 1000 to 10000 Å, but mainly of 3000 to 6000 Å.

With the crushing of the abrasive material granulate that was produced following the invention, a rough fractioning process that causes heavy wear for the equipment is not required. The production of abrasive material particles with the common grid numbers (FEPA Standard: Federation Europeenne des Fabricants de Produits Abrasifs) from the granulate occurs with the impact and roller crushing equipment that is common in this industry.

The invention shall be explained in more detail with the support of some examples.

EXAMPLE 1: An oxide mixture that was melted in the electric arc furnace with a temperature of 1950°C, and which consisted of 73.5% Al₂O₃, 24.8% ZrO₂, 0.2% TiO₂, 0.3% SiO₂, and the rest were metallic oxides; was subsequently fractioned with the support of a nitrogen atmosphere in the equipment that is displayed in a schematic form in Fig.1. The oxygen content of the nitrogen was below 2%, the rotation speed was at 320 RPM. The obtained granulate was very compact and it possessed a median diameter of 4 to 7 mm.

The dimension of the primary excreted α -Al₂O₃ crystallites in the obtained product that are, as was previously mentioned, a measure for the quality of the abrasive material, ranged between 5 and 50 μ m.

The abrasive particle that was produced with the crushing equipment available commonly in the industry was classified following the FEPA Standard, and the particle tenacity was subsequently determined with the support of the following method.

Obtained out of the rough particle that was obtained following the crushing, were the pure fractioned particles of 10 and 12 (FEPA Standard) with the support of a Rotap colander equipment, and 50 g of each fraction was determined. The pouring weight was determined out of the homogeneous mixture of the two fractions, and 100 g of this mixture was introduced into a steel ball mill that contained five steel balls with a diameter of 35 mm each. Subsequently, the ball mill was rotated on a roller stand equipped with a counter, until two thirds of the introduced abrasive material particle fractions could be sifted away through the colander – 4 --. According to this, utilized as a measure for the particle tenacity is thus the number of rotations of the ball mill that are required to crush two thirds of the particle fractions – 10 – and – 12 -- to such a dimension that the mentioned amounts of particles can be sifted away by means of the colander – 14 --.

In order to exhilarate the particle destruction, the described test method that was recommended by the Battelle-Institut was modified to that extent that three lifting ledges were installed inside of the ball mill that are positioned in an angle of 120 °C to each other.

To be able to conduct a quality comparison with the products that were produced following one of the processes that are common in this industry, a melt of the previously described composition was rapidly cooled in one case by means of pouring it over 30 mm diameter iron balls, and in the other case by pouring it into an iron mold with a plate distance of 10 mm. The thus obtained abrasive materials were further processed in the same manner, as was the product that was produced following the invention. The test results are shown in table 1.

TABLE 1

	Pouring weight in g/cm ³	Particle tenacity: rotations per two thirds of particle fractioning
Abrasive materials produced by means of pouring over 30 mm iron balls	2.08	17200
Abrasive materials produced by means of pouring into an iron mold with 10 mm plate distances	2,07	16800
Abrasive material that was produced following the invention	2,18	25400

EXAMPLE 2: The same process was used as in example 1, however, in relation to the melt, an inert Argon gas with an oxygen content of less than 1% was utilized. The evaluation was conducted in the same manner as the one from example 1. The test results are shown in the table 2.

EXAMPLE 3: The same process was used as in example 1, however, in relation to the melt, an inert gas mixture consisting of carbon monoxide and nitrogen in the volume relation of 1: 1 was utilized herewith. The evaluation was conducted in the same manner as the one from example 1. The test results are shown in the table 2.

TABLE 2

	Pouring weight in g/cm ³	Particle tenacity: rotations per two thirds of particle fractioning
Abrasive materials produced by means of pouring over 30 mm iron balls	2.08	17200
Abrasive materials produced by means of pouring into an iron mold with 10 mm plate distances	2.07	16800
Abrasive material according to example 2 that was produced following the invention Abrasive material according to	2.20	26300
example 3 that was produced following the invention	2.13	22130

From the results that are listed in the tables 1 and 2 one can clearly identify that the abrasive materials that were produced following the invention display a quality improvement if compared with abrasive materials that were produced following the processes that were known up until the present.

EXAMPLE 4: In order to produce an abrasive material that can be utilized fro precision grinding and semi precision grinding, an oxide melt consisting of 41.0% ZrO₂, 58.25% Al₂O₃, 0.01% SiO₂, 0.35% TiO₂, and the remainder of other metallic oxides was produced at a temperature of 1850 °C following the process version with nitrogen that is described in example 1. With a rotation speed of the granulating plate of 350 rpm, the average diameter of the granulate was around 4 to 6 mm. The median diameter of the rod shaped ZrO₂ crystals that are present in the eutecticum was in the range of 1000 to 10000 Å. The size of the ZrO₂ rods was measured with the support of raster electron microscopic photographs. The diameter of the mostly dentristic crystal agglomerates that is also deciding for the quality besides the diameter of the ZrO₂ rods was measured to be between 20 and 60 μm.

The abrasive material granulate that was obtained following the invention was ground up in milling equipment, and the particle fractures – 20, 25, and 36 – (FEPA Standard) were sifted out from the product. For the determination of the abrasion capabilities, the obtained particle fracture – 36 – was applied to a fabric structure and adhered there by means of an adhesive. With the support of material removal loops with a carbon steel DIN 1221 and a constantly applied pressure by means of a belt-grinding machine, the grinding accomplishment was determined in comparison with abrasive materials that were produced following different methods. The index 100 was determined for products that were produced by means of casting into an iron mold with a plate distance of 3mm. The particle tenacity was determined according to the following method:

25 g of the mentioned particle fractions between 20 and 25 (FEPA Standard) were introduced into a steel roller mill that could be screwed shut. Cylindrical metal bodies were present inside of said mill. On a roller stand with a constant rotation speed, the strainer passage and the strainer residue was measured each on the strainer no. 35 each after 10, 30, 70, and 90 minutes.

The particle tenacity determination with the support of the method that was recommended by the Battelle Institut confirmed the obtained results, however, it was more time consuming.

To be able to conduct a quality comparison with abrasive materials of identical composition that were produced by means of casting onto 10 mm iron balls, or by means of casting the melt into an iron mold with a plate distance of 3 mm, these products, as well as the abrasive material that was produced following the invention were processed into particle numbers – 20, 25, and 36 --, and the grinding accomplishment, as well as the particle tenacity were determined in the described manner. The results are summarized in table 3.

EXAMPLE 5: An oxide melt with the composition that is stated in example 4 was atomized at 25 times the atmospheric excess pressure with nitrogen in the atomizer equipment that is schematically displayed in the Fig. 2. The temperature of the abrasive melt was at 19000 °C. The obtained granulate had a diameter of 0.5 to 2 mm. The abrasive particle that was obtained following the common fractioning methods was tested as described in example 4. The results are summarized in table 3.

TABLE 3

	Grinding accomplishment Particle 36	Particle tenacity % particle residue on strainer No. 35			
		10	30	70	90
Abrasive materials produced by means of pouring over 10 mm iron balls	102	93	80.5	64.5	62.5
Abrasive materials produced by means of pouring into an iron mold with 3 mm plate distances	100	92	78.5	69.5	59
Abrasive material according to example 4 that was produced following the invention	104	93	81.5	67.0	64.5
Abrasive material according to example 5 that was produced following the invention	107	95	84.0	68.5	65.5

The examples 3 and 4 display that an abrasive medium can be produced by means of the granulating process, respectively, the atomizing process of an eutectic zirconium corundum melt under, respectively, with nitrogen, following the invention that on the side of the grinding performance, as well as with the particle tenacity possess outstanding characteristics.

EXAMPLE 6: An abrasive material, consisting of 96.44% Al_2O_3 , 2.35% TiO_2 , 0.63% SiO_2 , 0.17% FeO, 0.28% CaO, and the remainder of other additives, was molten, and following the process that is stated under example 1, it was granulated under the influence of nitrogen.

Subsequent to the fractioning process with the support of the common roller and impact crushing equipment, the obtained abrasive particle was evaluated for its particle tenacity together with an identically composed and processed block corundum. The results are displayed in table 4.

TABLE 4

	Pouring weight in g/cm ³	Particle tenacity: rotations per two thirds of particle fractioning
Block corundum		
Abrasive corundum produced	1.85	3200
following the invention	1.95	4900

The dimension of the excreted α -Al₂O₃ crystallites in the abrasive material that was produced following the invention ranged between 1 and 10 μm .

PATENT CLAIMS

- 1. A process for the production of an abrasive material that is based on aluminum oxide. and if so desired with other oxides, specifically zirconium oxide, produced by means of melting the oxide, or the oxides, followed by a rapid cooling process of said melt, characterized in such a way that the oxide melt, for example, an oxide melt that is made on the base of on Al₂O₃ or Al₂O₃ + ZRO₃ in a technologically pure form together with associated materials that consist of chromium, iron, silicon, titanium, vanadium, calcium, magnesium, and/or rare earths, in the form of their oxides, nitrides, carbo-nitrides, or carbides, or of an oxide melt that is based on Al₂O₃ + ZRO₃ with a content of ZRO₃ of 5 to 60%, as well as a maximum of 5% of the same associated materials in the atmosphere of a gas that is inert in relation to the melt, for example nitrogen, carbon monoxide, or a noble gas, specifically argon, or a mixture of said gasses, with which the gasses can have an amount of corruptive impurities, specifically an oxygen content in the gas, respectively, in the gas mixture of not more than 5%.: herewith, it is preferred to keep the content below 3%, and with which the utilization of such inert gasses can be, or could be split up as an atomizing agent for the melt, which causes the melt to solidify rapidly, which is followed by the processing of the solidified product into abrasive particles by means of the well-known methods.
- 2. A process according to claim 1, characterized in such a way that a rotating granulating plate is utilized for the fractioning of the melt.
- 3. A process occurring to the claim 1 or 2, characterized in such a way that the dimension of the abrasive material granulate will be varied by means of the rotation speed of the granulating plate, and/or by means of the atomizing pressure of the gas, and/or by means of the temperature of the melt.
- 4. A process according to claim 3, characterized in such a way that the dimension of the abrasive material granulate that is based on Al₂O₃ + ZRO₃ with a content of ZRO₃ of 235 to 27%, is varied in such a manner that an average size of the primarily excreted α-Al₂O₃ crystallites will be obtained that ranges between 5 to 50 μm.
- 5. A process according to claim 3, characterized in such a way that the dimension of the abrasive material granulate during the fractioning of an oxide melt that is based on Al₂O₃ + ZRO₃ that contains 40 to 44% of ZRO₃ in relation to the pure oxide mixture and that is, preferably composed in an eutectic manner, will be varied in such a way that the median diameter of the present ZRO₃ rods are located in the range of 1000 to 10000 Å, preferably in the range of 3000 to 6000 Å.
- 6. A process according to claim 3, characterized in such a way that the dimension of the abrasive material granulate during the fractioning of Al₂O₃ in its pure form, or together with accompanying substances that consist of zirconium, chromium, iron, silicon, titanium, vanadium, calcium, magnesium, and/or rare earths in the form of their oxides, nitrides, carbo-nitrides, or carbides, will be varied in such a manner that the

average size of the $\alpha\text{-Al}_2O_3$ crystallites ranges between 1 and 10 $\mu m,$ however, preferably between 4 and 6 $\mu m.$

(Herewith 2 sheets of drawings)

Translated by: Dietmar Schlei (715) 386-5779 (651) 736-2057



© Klasse: 67 C, 001/02 ⑤ Int.Cl²: C 04 B 031/16

OE PATENTSCHRIFT

_(i) Nr. 333146

(73) Patentinhaber:

TREIBACHER CHEMISCHE WERKE AKTIENGESELLSCHAFT IN TREIBACH (KÄRNTEN)

(54) Gegenstand:

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SCHLEIFMITTELS

(61) Zusatz zu Patent Nr.

62) Ausscheidung aus:

Angemeldet am: 1974 05 29, 4422/74

23 Ausstellungspriorität:

333231 Unionspriorität:

Beginn der Patentdauer: 1976 02 15 Längste mögliche Dauer:

Längste mogliche

Ausgegeben am:

1976 11 10

(72) Erfinder:

ILMAIER BERNHARD DR. IN TREIBACH (KARNTEN), ZEIRINGER HANS IN TREIBACH (KARNTEN), WILL ERNST DIPL-ING. DR. IN TREIBACH (KARNTEN).

60 Abhängigkeit:

Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden: DT-OS 2141645, DT-OS 2218422

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rasch abgekühlten feinkristallinen Schleifmitteln, auf Basis von α -Al₂O₃, gegebenenfalls zusammen mit andern Oxyden, insbesondere Zirkonoxyd.

Nach der USA-Patentschrift Nr. 1,192,709 und der USA-Patentschrift Nr. 3,181,939 sind die Kornzähigkeit und die damit verbundene Standzeit eines Schleifmittels nicht nur von der Zusammensetzung desselben abhängig, sondern auch in hohem Maße von der Größe der im Schleifmittel vorhandenen Kristallphasen. Ein möglichst feinkristalliner Gefügeaufbau ist besonders für ZrO₂-hältige Schleifmittel qualitätsbestimmend.

Gemäß der USA-Patentschrift Nr. 3, 181, 939 wird die Schleifmittelschmelze in kleine Formen, bestehend aus Metallen oder Graphit gegossen. Die Größe der im Schleifmittel vorliegenden Kristallite ist von der Ab10 kühlgeschwindigkeit der Schleifmittelschmelze im Kristallisationsbereich abhängig. Durch die Größe der Formen im Zusammenhang mit der Menge eingegossener Schleifmittelmasse kann die Abkühlgeschwindigkeit und somit die Kristallitengröße in gewissen Bereichen beeinflußt werden. Nachteile dieses Verfahrens bestehen in der zu langsamen Abkühlung der Schmelze an der Oberfläche, wo keine rasche Ableitung der Wärme möglich ist und in dem Kontakt der Schmelzoberfläche mit Luft, wodurch oberflächenseits ein poröses und meist für die Schleifmittelherstellung unbrauchbares Material entsteht.

Weiters ist es bekannt, Schleifmittelschmelzen durch Gießen auf metallische Formkörper, vorzugsweise aus Eisen, abzukühlen, vgl. z.B. deutsche Offenlegungsschrift 2205436. Dieses Verfahren ist mit mehreren Nachteilen verbunden: die Durchsatzleistung ist durch die geringe Eindringtiefe der Schmelze in die Kühlformen mengenmäßig stark begrenzt. Weiters entsteht dabei häufig ein Gußkopf, der durch den Kontakt mit Luft und die langsamere Abkühlung für die Verwendung als Schleifmittel nicht geeignet ist. Das Kühlmaterial selbstunterliegtan der Eingußstelle einem erheblichen Verschleiß, da es angeschmolzen wird, wobei einerseits erhebliche Verluste desselben entstehen und außerdem schädliche metallische Einschlüsse im Schleifmittel auftreten.

Die genannten Nachteile dieser Verfahren auszuschalten und außerdem ein feinkristallines Schleismate25 rial kontinuierlich mit hoher Kornausbeute zu erhalten, ist die Aufgabe der Erfindung. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Oxydschmelze, z.B. eine Oxydschmelze auf Basis von Al₂O₃ oder
Al₂O₃ + ZrO₂ in technisch reiner Form oder zusammen mit Begleitstoffen, bestehend aus Chrom, Eisen,
Sillcium, Titan, Vanadin, Calcium, Magnesium und/oder Seltenen Erden, in Form ihrer Oxyde, Nitride,
Carbonitride oder Carbide oder eine Oxydschmelze auf Basis von Al₂O₃ + ZrO₂ mit einem Gehalt an ZrO₂
30 von 5 bis 60% und höchstens 5% der gleichen Begleitstoffe, in der Atmosphäre eines mit Bezug auf die
Schmelze inerten Gases, beispielsweise Stickstoff, Kohlenmonoxyd, eines Edelgases, insbesondere Argon,
oder Gemische dieser Gase, wobei der Gehalt an schädigenden Verunreinigungen, insbesondere der Sauerstoffgehalt im Gas bzw. Gasgemisch nicht mehr als 5% beträgt, vorzugsweise aber unter 3% gehalten wird,
und/oder durch den Einsatz solcher inerter Gase als Zerstäubungsmittel für die Schmelze zerteilt wird, wo35 bei die Schmelze rasch erstarrt, wonach das erstarrte Produkt in an sich bekannter Weise zu Schleißkorn
verarbeitet wird.

Während bisher angenommen wurde, daß Sauerstoff im Zusammenwirken mit der Schleifmittelschmelze für die Qualität des Schleifmittels nützlich sei, vgl. z.B. österr. Patentschrift Nr. 300605, wurde überraschenderweise und auch im Gegensatz zur Lehre der deutschen Offenlegungsschrift 1571435, nach welcher 40 der Luftstickstoff als schädlich wirkendes Gas auf Schleifmaterialien auf Basis von Al_2O_3 und gegebenenfalls ZrO2 zu gelten hat, festgestellt, daß Sauerstoff einen schädigenden Einfluß auf das schmelzflüssige Schleifmittel ausübt und die Ursache für die Porigkeit des erhaltenen Produktes ist, und daß sich Stickstoff gegenüber Schleifmittelschmelzen inert verhält. Daher können für die erfindungsgemäße Zerteilung der Schmelze mittels inerter Gase Stickstoff ebenso wie andere inerte Gase, wie Kohlenmonoxyd oder Edelgase, insbeson-45 ders Argon, oder Gemische dieser Gase verwendet werden. In der deutschen Offenlegungsschrift 2218422 wird ein Verfahren zur Herstellung von Bauxitkugeln für die Schrottprallbehandlung beschrieben, nach welchem Bauxitmaterial mit mehr oder minder hohen Gehalten an SiO2 durch Verdüsen mit Luft zerkleinert wird, wobei Kugeln gewonnen werden, die Poren oder Hohlräume enthalten. Die Entstehung dieser Poren und Hohlräume ist einerseits auf die Volumsveränderung beim Abkühlen, insbesondere aber auf die Reaktion des 50 Luftsauerstoffes mit den meist im Lichtbogenofen erschmolzenen Bauxitmaterialien stets vorhandenen Begleitstoffen wie Nitriden, Carbiden, Carbonitriden unter Gasbildung zurückzuführen. Die Verwendung von Luft widerspricht der vorstehend angeführten erfindungswesentlichen Erkenntnis, und es können demnach nach diesem bekannten Verfahren nicht die erfindungsgemäß erhältlichen dickwandigen Kugeln erhalten werden, die beim Zerkleinern einen hohen Ausbringungsgrad an verwertbarem Schleifkorn ermöglichen.

In der metallherstellenden Industrie gibt es eine Reihe von Verfahren, um die dort anfallenden Schlacken im schmelzflüssigen Zustand zu zerteilen und sie so einer Verwertung zuzuführen. Die zur Zerteilung der Schlacke im schmelzflüssigen Zustand eingesetzten Verfahren sind als sehr leistungsfähig bekannt und gestatten den Abguß großer Schlackenmengen in kurzer Zeit. Diese Verfahren arbeiten jedoch zum Großteil mit Wasser als Zerteilungsmittel und scheiden somit für die Herstellung eines Schleifmittels aus, weil ein so

hergestelltes Produkt stark porös und somit als Schleifkorn nicht brauchbar ist.

Die Zerteilung von Al₂O₃ - oder Al₂O₃ + ZrO₂ Schmelzen mittels eines Granuliertellers unter Luft oder das Zerstäuben mit Luft erbrachte unbrauchbare, stark blasige und porige Produkte.

Bei der Verwendung von in bezug auf Korund bzw. Zirkonkorund inerten Gasen wie Stickstoff, Kohlen-5 monoxyd, Argon bzw. andern Edelgasen und Gemischen dieser Gase, in denen der Sauerstoffgehalt nicht mehr als 5% beträgt, besser jedoch unter 3% liegt, ist es jedoch möglich, beim Granulieren von solchen Oxydschmelzen hochwertige Schleifmaterialien mit hoher Kornausbeute zu erhalten, die kompakt und porenfrei sind.

Für das erfindungsgemäße Granulieren bzw. Zerstäuben einer Schmelze auf Basis von $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ oder 10 Al₂O₃ + ZrO₂ in reiner Form oder zusammen mit höchstens 5% Begleitstoffen, bestehend aus den Elementen Chrom, Eisen, Silizium, Titan, Vanadin, Calcium, Magnesium, Seltene Erden usw. in Form ihrer Oxyde, Nitride, Carbonitride oder Carbide, eignen sich die in Fig. 1 und 2 schematisch skizzierten Anlagen.

In der Granulieranlage nach Fig. 1 fließt die Schleifmittelschmelze über den kohleausgekleideten Trichter--1-- auf den sich drehenden Granulierkegel --2--, welcher mit einem Getriebemotor --7-- angetrieben 15 wird, und wird dort zerteilt. Die durch die Zerteilung entstandenen schmelzflüssigen Tropfen kühlen während ihres Fluges in der mit Inertgas gefüllten Kammer --3-- bis zum völligen Erstarren ab. Das Inertgas wird über den Anschluß --6-- in die Kammer geblasen. Mittels getrennt angetriebener Transportleisten --8-- wird das Granulat über die Austragsvorrichtung --4-- aus der Granulierkammer --3-- kontinuierlich ausgetragen. Zur Beobachtung des Granuliervorganges dient das Schauloch -- 5--. In der Zerstäubungsanlage 20 nach Fig. 2 wird das schmelzflüssige Schleifmittel über den Trichter --1-- in die Zerstäubungskammer -- 3-eingeführt und dort mittels eines Inertgases --4--, welches mit hohem Druck aus der Düse --2-- austritt, zerstäubt. Das Abkühlen des tröpfchenförmigen Granulates erfolgt in der mit Inertgas gefüllten Kammer --5--. Durch das Einstiegloch --6-- erfolgt das Austragen des abgekühlten Schleifmittelgranulates. Allgemein eignen sich zum Granulieren von Schleifmitteln auch andere in der Industrie eingeführte Granulieran-25 lagen, soferne diese das Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff beim Granulieren ermöglichen.

Die Abkühlgeschwindigkeit der Granulierkörner im Erstarrungsbereich ist abhängig von deren Größe, und diese kann einerseits durch die Umdrehungsgeschwindigkeit des Granuliertellers und in geringem Maße auch durch die Temperatur der Schleifmittelschmelze variiert werden.

Das erfindungsgemäßhergestellte Schleifmittelkorn kühlt infolge seiner geringen Masse im Erstarrungs-30 bereich der Schmelze überaus rasch ab. Gemäß der USA-Patentschrift Nr. 1,192,709 und der USA-Patentschrift Nr.3, 181, 939 nimmt die Kornzähigkeit von Schleifmitteln, bestehend aus α -Al $_2$ O $_3$ bzw. α -Al $_2$ O $_3$ + ZrO $_2$ in reiner Form oder im Verein mit andern Elementen, wie Chrom, Silizium, Titan, Vanadin, Calcium, Magnesium, Seltene Erden usw. in Form ihrer Oxyde, Nitride, Carbonitride oder Carbide, mit der Abnahme der Kristallgröße zu.

In dem erfindungsgemäß hergestellten Schleifmittel aus lpha-Al $_2$ O $_3$ mit oder ohne Zusätze von höchstens 5%der vorstehend genannten Begleitstoffe liegt die durchschnittliche Größe der lpha-Al $_2$ O $_3$ - Kristallite zwischen 1 und 10 μm , hauptsächlich jedoch zwischen 4 und 6 μm , während die Größe der primär ausgeschiedenen lpha-Al $_2$ O $_3$ -Kristallite im Zirkonkorund mit 23 bis 27% ZrO $_2$ zwischen 5 und 50 μ m, größtenteils jedoch zwischen 10 und 20 μm , liegt. Im eutektisch zusammengesetzten Zirkonkorund wurde nach elektronenmikrosko-40 pischen Untersuchungen der mittlere Durchmesser der im Eutektikum vorliegenden stäbchenförmigen ${
m ZrO_2}$ -Kristallite mit 1000 bis 10000 Å, größtenteils aber mit 3000 bis 6000 Å, bestimmt.

Bei der Zerkleinerung des erfindungsgemäß hergestellten Schleifmittelgranulates entfällt die stark verschleißende Grobzerkleinerung. Die Herstellung von Schleifkorn in den üblichen Kornnummern (FEPA-Norm: Federation Europeenne des Fabricants de Produits Abrasifs) aus dem Granulat erfolgt mit den in der Industrie 45 üblichen Prall- und Walzzerkleinerungsgeräten.

Die Erfindung soll durch einige Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1: Ein im Lichtbogenofen geschmolzenes Oxydgemisch mit einer Temperatur von 1950°C, bestehend aus 73,5% $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, 24,8% ZrO_2 , 0,2% TiO_2 , 0,3% SiO_2 , Rest metallische Oxyde, wurde in der in Fig. 1 skizzierten Anlage unter Stickstoffatmosphäre zerteilt. Der Sauerstoffgehalt im Stickstoff lag unter 50 2%, die Umdrehungsgeschwindigkeit bei 320 Umdr/min. Das erhaltene Granulat war sehr kompakt und hatte einen mittleren Durchmesser von 4 bis 7 mm.

Die Größe der primär ausgeschiedenen α -Al $_2$ O $_3$ -Kristallite im erhaltenen Produkt, welche, wie vorstehend angeführt, ein Maß für die Qualität des Schleifmittels ist, lag zwischen 5 und 50 μ m.

Das mit den üblichen in der Industrie eingeführten Zerkleinerungsvorrichtungen hergestellte Schleifkorn 55 wurde nach der FEPA-Norm klassiert und anschließend die Kornzähigkeit nach der folgenden Methode geprüft.

Aus dem nach der Zerkleinerung erhaltenen Grobkorn wurden die Reinkornfraktionen 10 und 12 (FEPA-Norm) mittels einer Rotap-Siehmaschine ausgesieht und 50 g jeder Fraktion eingewogen. Von dem homogenen Gemisch der beiden Fraktionen wurde das Schüttgewicht ermittelt und darauf 100 g in eine Eisenkugelmühle, in welcher sich fünf Eisenkugeln mit 35 mm Durchmesser befanden, gegeben. Auf einem Walzenstuhl mit Zählwerk wurde danach die Kugelmühle so lange gedreht, bis zwei Drittel der eingesetzten Schleifkornfraktionen durch das Sieb --14-- abgesiebt werden konnten. Als Maß für die Kornzähigkeit dient demnach die Anzahl der Umdrehungen der Kugelmühle, die notwendig ist, um zwei Drittel der Kornfraktionen --10 und 12-- so zu zerkleinern, daß die genannte Menge des Korns durch das Sieb --14-- abgesiebt werden kann.

Zur Beschleunigung des Kornzerfalls wurde in der beschriebenen Untersuchungsmethode die vom Battelle-Institut vorgeschlagene Prüfungsmethode dahingehend abgeändert, daß im Inneren der Kugelmühle drei im Winkel von 120° zueinanderstehende Hubleisten angebracht wurden.

Um einen Qualitätsvergleich mit Produkten anstellen zu können, welche nach einem in der Industrie eingeführten Verfahren hergestellt wurden, wurde eine Schmelze der vorhin beschriebenen Zusammensetzung 10 in einem Fall durch Guß auf 30 mm Eisenkugeln und im andern Fall durch Guß in eine Eisenkokille mit 10 mm Plattenabständen rasch abgekühlt. Die so erhaltenen Schleifmaterialien wurden in gleicher Weise wie das erfindungsgemäß hergestellte Produkt weiterverarbeitet. Die Prüfungsergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

	Schüttgewicht in g/cm ³	Kornzähigkeit: Umläufe pro zwei Drittel Kornzerfall
Schleifmittel durch Guß auf 30 mm Eisenkugeln hergestellt	2,08	17200
Schleifmittel durch Guß in eine		
Eisenkokille mit 10 mm Platten- abständen hergestellt		
<u>-</u>	2,07	16800
Erfindungsgemäß hergestelltes Schleifmittel	2,18	25400

Beispiel 2: Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch als in bezug auf die Schmelze inertes 15 Gas Argon mit einem Sauerstoffgehalt von weniger als 1% eingesetzt wurde. Die Prüfung erfolgte wie in Beispiel 1. Die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 2 enthalten.

Beispiel 3: Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch als in bezug auf die Schmelze inertes Gas ein Gasgemisch von Kohlenmonoxyd und Stickstoff im Volumsverhältnis 1:1 eingesetzt wurde. Die Prüfung erfolgte wie in Beispiel 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2:

·	Schüttgewicht in g/cm³	Kornzähigkeit Umläufe pro zwei Drittel Kornzerfall
Schleifmittel durch Guß auf		
30 mm Eisenkugeln hergestellt	2,08	17200
Schleifmittel durch Guß in eine		
Eisenkokille mit 10 mm Platten-		
abstand hergestellt	2,07	16800
Erfindungsgemäß nach Beispiel 2		
hergestelltes Schleifmittel	2,20	26300
Erfindungsgemäß nach Beispiel 3		
hergestelltes Schleifmittel	2,13	22130

Aus den in den Tabellen 1 und 2 angeführten Ergebnissen geht deutlich hervor, daß bei nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schleifmitteln eine Qualitätssteigerung gegenüber Schleifmitteln, die nach bisher bekannten Verfahren hergestellt wurden, festzustellen ist.

Beispiel 4: Um ein besonders für das Präzisions- und Halbpräzisionsschleifen geeignetes Schleif-25 mittel zu erhalten, wurde eine Oxydschmelze, bestehend aus 41,0% ZrO₂, 58,25% Al₂O₃, 0,01% SiO₂, 0,35% TiO₂, Rest metallische Oxyde, mit einer Temperatur von 1850°C, nach der in Beispiel 1 beschriebenen

20

Verfahrensweise unter Stickstoff granuliert. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit des Granuliertellers von 350 Umdr/min lag der durchschnittliche Durchmesser des erhaltenen Granulates bei 4 bis 6 mm. Der mittlere Durchmesser der im Eutektikum vorliegenden stäbchenförmigen ZrO₂-Kristallite lag im Bereich von 1000 bis 10000 Å. Die Größe der ZrO₂-Stäbchen wurde an Hand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gemessen. Der Durchmesser der meist dentritischen Kristallagglomerate, welcher neben dem Durchmesser der ZrO₂-Stäbchen mit für die Qualität entscheidend ist, wurde zwischen 20 und 60 μm gemes-

Das erfindungsgemäß erhaltene Schleifmittelgranulat wurde in einer Mahlanlage vermahlen und aus dem Produkt die Kornfraktionen --20, 25 und 36-- (FEPA-Norm) abgesiebt. Zur Bestimmung der Schleifleistung 10 wurde die erhaltene Kornfraktion --36-- mit Klebstoff auf eine Gewebeunterlage aufgebracht. Durch Abtragschleifen an einem Kohlenstoffstahl DIN 1221 bei konstantem Anpreßdruck mittels einer Bandschleifmaschine wurde darauf die Schleifleistung im Vergleich zu anders hergestellten Schleifmitteln bestimmt. Für ein durch Guß in eine Eisenkokille mit 3 mm Plattenabstand hergestelltes Produkt wurde als Index 100 festgelegt. Die Kornzähigkeit wurde nach folgender Methode bestimmt:

25 g der genannten Kornfraktionen zwischen 20 und 25 (FEPA-Norm) wurden in eine verschraubbare Stahlwalzenmühle gegeben, in welcher sich ein zylindrischer Metallkörper befand. Auf einem Walzenstuhl mit gleichbleibender Umdrehungsgeschwindigkeit wurde nach 10, 30, 70 und 90 min jeweils der Siebdurch – gang und Siebrückstand auf dem Sieb Nr. 35 bestimmt.

Die Kornzähigkeitsbestimmung mittels der vom Battelle-Institut vorgeschlagenen Methode bestätigte die 20 vorliegenden Ergebnisse; sie ist jedoch zeitaufwendiger.

Um einen Qualitätsvergleich mit Schleifmitteln gleicher Zusammensetzung, welche durch Guß auf 10 mm Eisenkugeln oder durch Guß der Schmelze in eine Eisenkokille mit 3 mm Plattenabständen hergestellt wurden, anstellen zu können, wurden diese Produkte wie das erfindungsgemäß hergestellte Schleifmittel zu den Kornnummern --20, 25 und 36-- verarbeitet und die Schleifleistung sowie die Kornzähigkeit in der 25 beschriebenen Weise bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 5: Eine Oxydschmelze der in Beispiel 4 angegebenen Zusammensetzung wurde mit der in Fig. 2 skizzierten Zerstäubungsanlage mit Stickstoff unter einem Druck von 25 atii zerstäubt. Die Temperatur der Schleifmittelschmelze lag bei 1900°C. Das erhaltene Granulat hatte einen Durchmesser von 0,5 bis 2 mm. Das nach der üblichen Zerkleinerung erhaltene Schleifkorn wurde, wie in Beispiel 4 beschrieben, ge-30 prüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

,	Schleifleistung Korn 36	Kornzähigkeit % Kornrückstand auf Sieb N		b Nr. 35	
		10	30	70	90
Schleifmittel durch Guß auf 10 mm Eisenkugeln her- gestellt	102	93	80,5	64,5	62,5
Schleifmittel durch Guß in eine Eisenkokille mit 3 mm Plattenabständen her- gestellt	100	92	78,5	69,5	59
Erfindungsgemäß nach Bei- spiel 4 hergestelltes Schleifmittel	104	93	81,5	67,0	64,5
Erfindungsgemäß nach Bei- spiel 5 hergestelltes Schleifmittel	107	95	84,0	68,5	65,5

Die Beispiele 3 und 4 zeigen, daß durch das erfindungsgemäße Granulieren bzw. Zerstäuben einer eutektischen Zirkonkorundschmelze unter bzw. mit Stickstoff ein Schleifmittel hergestellt werden kann, welches sowohl in der Schleifleistung als auch in der Kornzähigkeit ausgezeichnete Eigenschaften aufweist.

Beispiel 6: Ein Schleifmittel, bestehend aus 96,44% Al₂O₃, 2,35% TiO₂, 0,63% SiO₂, 0,17% FeO, 0,28% CaO, Rest andere Beimengungen, wurde geschmolzen und nach der im Beispiel 1 angegebenen Methode unter Stickstoff granuliert.

Nach der Zerkleinerung mit den üblichen Walz- und Prallzerkleinerungsgeräten wurde das erhaltene Schleifkorn gegen einen gleich zusammengesetzten und verarbeiteten Blockkorund auf seine Kornzähigkeit geprüft. Die Prüfung erfolgte nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4

	Schüttgewicht in g/cm³	Kornzähigkeit Umläufe pro zwei Drittel Kornzerfall
Blockkorund	1,85	3200
Erfindungsgemäß hergestellter Korund	1,95	4900

5

Die Größe der α -Al $_2$ O $_3$ -Kristallite im erfindungsgemäß hergestellten Schleifmittel lag zwischen 1 und 10 μ m.

PATENTANSPRÜCHE:

- 1. Verfahren zur Herstellung eines Schleifmittels auf Basis von Aluminiumoxyd, gegebenenfalls zusammen mit andern Oxyden, insbesondere Zirkonoxyd, durch Schmelzen des Oxyds oder der Oxyde und rasches 10 Abkühlen der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydschmelze, z.B. eine Oxydschmelze auf Basis von Al₂O₃ oder Al₂O₃ + ZrO₂ in technisch reiner Form oder zusammen mit Begleitstoffen, bestehend aus Chrom, Eisen, Silizium, Titan, Vanadin, Calcium, Magnesium und/oder Seltenen Erden, in Formihrer Oxyde, Nitride, Carbonitride oder Carbide, oder eine Oxydschmelze auf Basis von Al₂O₃ + ZrO₂ mit einem Gehalt an ZrO₂ von 5 bis 60% und höchstens 5% der gleichen Begleitstoffe, in der Atmosphäre eines 15 mit Bezug auf die Schmelze inerten Gases, beispielsweise Stickstoff, Kohlenmonoxyd, eines Edelgases, insbesondere Argon, oder Gemische dieser Gase, wobei der Gehalt an schädigenden Verunreinigungen, insbesondere der Sauerstoffgehalt im Gas bzw. Gasgemisch nicht mehr als 5% beträgt, vorzugsweise aber unter 3% gehalten wird, und/oder durch den Einsatz solcher inerter Gase als Zerstäubungsmittel für die Schmelze zerteilt wird, wobei die Schmelze rasch erstarrt, wonach das erstarrte Produkt in an sich bekannter Weise zu Schleifkorn verarbeitet wird.
 - 2. Verfahren nach Anspruch 1, da durch gekennzeichnet, daß zum Zerteilen der Schmelze ein rotierender Granulierteller eingesetzt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe des Schleifmittelgranulates durch die Umdrehungsgeschwindigkeit des Granuliertellers und/oder durch den Zerstäu-25 bungsdruck des Gases und/oder die Temperatur der Schmelze variiert wird.
 - 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Zerteilung einer Oxydschmelze auf Basis von $Al_2\,O_3$ + ZrO_2 mit einem Gehalt von 23 bis 27% ZrO_2 die Größe des Schleifmittelgranulates so variiert wird, daß eine durchschnittliche Größe der primär ausgeschiedenen α -Al $_2O_3$ -Kristallite von 5 bis 50 μ m erhalten wird.
- 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Zerteilung einer Oxydschmelze auf Basis von Al₂O₃ + ZrO₂, die 40 bis 44% ZrO₂, bezogen auf das reine Oxydgemisch enthält und vorzugsweise eutektisch zusammengesetzt ist, die Größe des Schleifmittelgranulates so variiert wird, daß der mittlere Durchmesser der vorliegenden ZrO₂-Stäbchen im Bereich von 1000 bis 10000 Å, vorzugsweise im Bereich von 3000 bis 6000 Å liegt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Zerteilung von Al₂O₃ in reiner Form oder zusammen mit Begleitstoffen, bestehend aus Zirkon, Chrom, Eisen, Silizium, Titan, Vanadin, Calcium, Magnesium und/oder Seltenen Erden in Form ihrer Oxyde, Nitride, Carbonitride oder Carbide die Größe des Schleifmittelgranulates so variiert wird, daß die durchschnittliche Größe der α-Al₂O₃-Kristallite zwischen 1 und 10 μm, vorzugsweise jedoch zwischen 4 und 6 μm liegt.

(Hiezu 2 Blatt Zeichnungen)

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Ausgegeben am

10.November 1976

2 Blatt - Bl.1

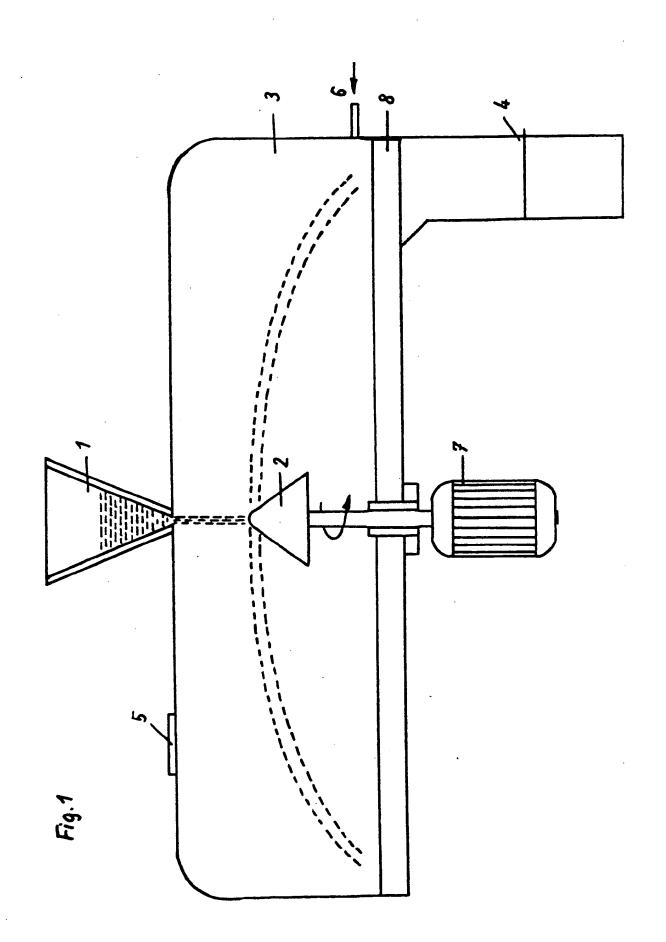
Patentschrift Nr. 333 146

Klasse:

67 c, 1/02

Int. Cl^2 .:

C 04 B 31/16



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Ausgegeben am

10.November 1976

2 Blatt - Bl.2

Patentschrift Nr. 333 146

Klasse:

67 c, 1/02

 $Int.Cl^2.:$

C 04 B 31/16

